

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-062686

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 5/06
G03G 9/08
G03G 15/04

(21)Application number : 2000-249144 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

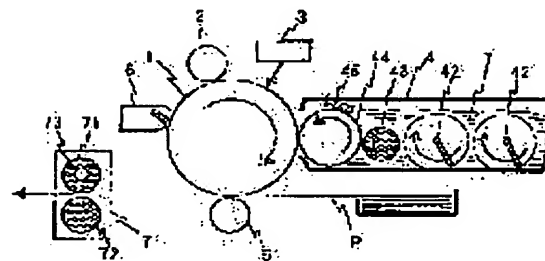
(22)Date of filing : 21.08.2000 (72)Inventor : ISHIKAWA TOMOKO
JO USEI

(54) METHOD FOR FORMING IMAGE AND DEVICE FOR IMAGE FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and a device for image formation in which images of high gradation and high resolution can be obtained even in a fast and low temperature fixing process.

SOLUTION: In the method for forming images by using at least a photoreceptor, exposure device and toner, the photoreceptor has a photosensitive layer prepared by laminating a charge generating layer containing Y-type oxytitanium phthalocyanine and a charge transfer layer. The photoreceptor is subjected to digital image exposure with ≥ 600 dots/inch recording dot density by the exposure device. The electrostatic latent image formed by the above image exposure is developed by using a capsule toner prepared by a polymerization method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(18) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-62686

(P2002-62686A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	IPC	特許庁(参考)
G03G	9/087	G03G	5/08
G03G	5/08	G03G	9/08
G03G	9/08	G03G	15/04
G03G	15/04	G03G	9/08

特許請求 未請求 請求項の数11 OL (全 26 頁)

(21) 出願番号	特開2000-249144(P2000-249144)	(71) 出願人	000005988 三菱化学株式会社
(22) 出願日	平成12年8月21日 (2000.8.21)	(72) 発明者	石川 智子 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
		(72) 発明者	鈴木 孝 神奈川県横浜市青葉区鶴巻町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 昭司 神奈川県横浜市青葉区鶴巻町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

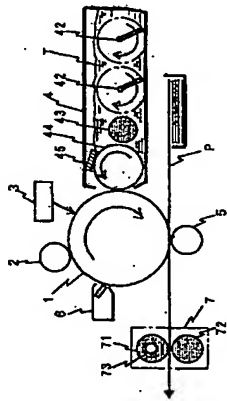
最終頁に続く

(54) 発明の名称 画像形成方法及び画像形成装置

(57) 要約

【課題】 高温、低温定常プロセス下においても高解像、高解像度の画像を得ることが出来る画像形成方法及び装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも感光体、露光装置、及びトナーを用いる画像形成方法において、感光体が、Y型オキシチタニウムフタロシアニンを含む電荷発生層と、電荷移動層が積層した感光層を有し、露光装置によって感光体に対し記録ドット密度が600ドット/インチ以上のデジタル露光を行い、この露光で形成された静電潜像の現像において、重合法によって得られたカプセルトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも感光体、露光装置、及びトナーを用いる画像形成方法において、感光体が、Y型オキシチタニウムフタロシアニンを含む電荷発生層と、電荷移動層が積層した感光層を有し、露光装置によって感光体に対し記録ドット密度が600ドット/インチ以上のデジタル露光を行い、この露光で形成された静電潜像の現像において、重合法によって得られたカプセルトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 トナーが、少なくとも樹脂粒子を分散させた分粒液中で凝集粒子を形成し凝集粒子分粒液を調製する工程 (A1工程)、前記凝集粒子分粒液中に、凝集粒子を分散させてなる凝集粒子分粒液を添加混合して前記凝集粒子に前記凝集粒子を付着させて付着粒子を形成する工程 (A2工程)、及び、前記付着粒子を加熱して融*

円形度＝粒子投影面積と同じ面積の円の周長

【請求項5】 樹脂粒子が、その体積平均粒径が1μm以下である請求項2又は3に記載の画像形成方法。

【請求項6】 凝集粒子が、その体積平均粒径が1μm以下である請求項2又は3に記載の画像形成方法。

【請求項7】 記録ドット密度が1200ドット/インチ以上である請求項1乃至6に記載の画像形成方法。

【請求項8】 トナーが、フロー式粒子分析装置による粒径0.6μm～2.12μmの粒子の測定値 (個数) が全粒子数の15%以下である請求項1乃至7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 デジタル露光が、530～850nmの波長の単色光で行われる請求項1乃至8に記載の画像形成方法。

【請求項10】 トナーの体積平均粒径 (Dv) と個数平均粒径 (Dn) との関係が、1.0 ≤ Dv/Dn ≤ 1.3を満たすものである請求項1乃至9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 少なくとも感光体、露光装置、及びトナーを備えた画像形成装置であって、感光体がY型オキシチタニウムフタロシアニンを含む電荷発生層と、電荷移動層が積層した感光層を有し、露光装置が記録ドット密度が600ドット/インチ以上のデジタル露光を行うものであり、該トナーが重合法によって得られたカプセルトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤により現像する画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法等のように、静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在各種の分野で広く利用

* 合する工程 (A3工程) を含む製造方法によって得られたものである請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 トナーが、少なくとも樹脂粒子を分散させてなる分粒液中で凝集粒子を形成し凝集粒子分粒液を調製する工程 (B1工程)、前記凝集粒子分粒液に融合したトナーを分散する工程 (B2工程)、及び前記トナーを分散させた分粒液中に前記凝集粒子を付着させて付着粒子を形成する工程 (B3工程) を含む製造方法によって得られたものである請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 トナーの体積平均粒径が3～8μmであり、下記式 (1) より求められた値の50%以上における累積粒度値に相当する50%円形度が0.9～1である請求項1乃至3に記載の画像形成方法。

【数1】

(1)

用されている。前記電子写真法においては、帯電工程、露光工程を経て感光体上に静電荷像を形成し、トナー粒子を含む現像剤を用いて前記静電荷像を現像し、転写工程、定着工程を経て前記静電荷像が可視化される。

【0003】 ところで、前記現像剤には、トナー粒子及びキャリア粒子を含有する2成分系現像剤と、磁性トナー粒子又は非磁性トナー粒子を含有する1成分系現像剤とが知られている。前記現像剤におけるトナー粒子は、通常、親油性樹脂等を原料、帯電制御剤、ワック粉砕法は、熱可塑性樹脂等を原料、帯電制御剤、ワックスなどの融剤等と共に溶融混練し、冷却後にこの溶融混合物を微粉砕し、これを分級して所望のトナー粒子を製造する方法である。なお、前記親油性樹脂等を用いて製造されたトナー粒子には、流動性やクリーニング性等を改善する目的で、さらに必要に応じてその表面にさらに無機及び/又は有機の微粒子が添加されたりする。

【0004】 前記親油性樹脂等により製造されるトナー粒子の場合、通常、その形状は不定形であり、その表面組成は均一でない。使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により、トナー粒子の形状や表面組成は微妙に変化するものの、意図的にこれらを所望の程度に制御することは困難である。また、特に粉砕性の高い材料を用いて前記親油性樹脂等により製造されたトナー粒子の場合、現像剤内の重たの剪断力等の機械力等により、さらに微粉化されたり、その形状が変化したたりすることがしばしば起こる。その結果、前記2成分系現像剤においては、微粉化されたトナー粒子がキャリア表面へ固着して前記現像剤の帯電劣化が加速されたり、前記1成分系現像剤にあっては、粒度分布が拡大し、微粉化されたトナー粒子が飛散したり、トナー形状の変化に伴い現像性が低下し、画質の劣化が生じたりするという問題が生ずる。

【0005】 トナー粒子の形状が不定形である場合、流

(3)

3

動性助剤を添加しても流動性が十分でなく、使用中に剪断力等の機械力により、前記流動性助剤の微粒子がトナー粒子における凹部へ移動してその内部への埋没し、経時的に流動性が低下したり、現像性、転写性、クリーニング性等が悪化したという問題がある。また、このようなトナーをクリーニング処理により回収して再び現像機に供して再利用すると、画質の劣化が生じ易いという問題がある。これらの問題を防ぐため、さらに流動性助剤の量を増加することも考えられるが、この場合、感光体上への黒点の発生や流動性助剤の粒子飛散を招くという問題が生ずる。

【0006】このような事情の下、近年、粒子の形状及び表面組成を意図的に制御したトナーを製造する手段として、特開63-282752号公報や特開6-250439号公報において、乳化重合凝集法が提案されている。前記乳化重合凝集法は、乳化重合により樹脂分散液を作成し、一方、分散媒に着色剤を分散させた着色剤分散液を作成し、これらを混合してトナー粒径に相当する凝集粒子を形成した後、加熱することによって融合し、トナー粒子を得る方法である。この乳化重合凝集法によると、加熱温度条件を選択することにより、トナー形状を不定形から球形まで任意に制御することができ

る。【0007】しかし、この乳化重合凝集法の場合、均一な混合状態にある凝集粒子を融合するので、トナーにおける内部から表面にかけての組成が均一になり、意図的にトナーの粒子表面の構造及び組成を制御することは困難である。特に凝集粒子が凝集剤を含有する場合は、融合した後のトナー粒子の表面に凝集剤が存在し、フィルミングが発生したり、流動性付与のために用いた外添剤がトナーの内部へ埋没してしまうことがある。

【0008】電子写真プロセスにおいて、様々な極限的ストレス下でトナーの性能を安定に維持・発揮させるには、トナー粒子表面に凝集剤が露出するのを抑制したり、トナー粒子の表面硬度を高めたり、トナー粒子表面の平滑性をより高めたりすることが必要となる。なお、前記凝集剤は、トナー粒子表面に露出すると種々の問題を招き得るが、定着時におけるトナーの性能を考慮するに、トナー粒子の表面近傍に存在することが望ましい。

【0009】近年、高画質への要求が高まっている。高精細画像、特に階調性や解像力を向上させようとする一つの方法として、像露光時のドット数を増やすことが考えられる。これには、ビーム径を絞り、出力パルス数を増やすことになるが、このような高画質記録になる、1ドットを露光するのに要する時間密度が高くなる。このような場合、従来の感光体では感度が不十分で、1ドットの再現性が劣化するため、階調性や解像力が向上することに不都合がある。また、これを解決する方法として光エネルギー自体を大きくすることも考えられるが、これでは感光層に光疲労などの問題を生じる。

(4)

5

法において、該感光体が、Y型オキシチタニウムフタロシアニン含有する電荷発生層と、電荷移動層が積層した感光層を有し、該感光層によって該感光体に対し記録ドット密度が600ドット/インチ以上のデジタル像露光を行い、この像露光で形成された静電潜像の現像において、重合法によって得られたサブセルトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に存する。

【0015】また、本発明の別の要旨は、少なくとも感光体、露光装置、及びトナーを備えた画像形成装置であって、該感光体がY型オキシチタニウムフタロシアニン含有する電荷発生層と、電荷移動層が積層した感光層を有し、該露光装置が記録ドット密度が600ドット/インチ以上のデジタル像露光を行うものであり、該トナーが重合法によって得られたサブセルトナーであることとを特徴とする画像形成装置に存する。

【0016】

【発明の実施の形態】 まず、本発明の画像形成方法及び、それに用いられる画像形成装置の概要を、フルカラー画像形成方法の一例である非接触1成分系トナーを使用する電子写真記録装置について説明するが、この一例に限定されるものではない。図1は本発明に用いられる電子写真記録装置の一実施形態の要部構成の概略図であり、感光体1、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5、クリーニング装置6、及び定着装置7を有している。

【0017】感光体1は、例えばアルミニウムなどの導電体により形成され、外面に感光導電材料を塗布して感光層を形成したものである。感光体1の外周面に沿って帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及びクリーニング装置6がそれぞれ配置されている。

【0018】帯電装置2は、例えば周知のスクロートン帯電器、ローラー帯電器などとなり、感光体1の表面を所定電位に均一帯電する。露光装置3は、感光体1の感光面にLED、レーザー光などで露光を行って感光体の感光面に静電潜像を形成するものである。帯電装置としては、接触帯電によるものが好ましい。

【0019】現像装置4は、アジエータ42、供給ローラー43、現像ローラー44、規制部材45からなり、その内部にトナーTを貯留している。また、必要に応じて、現像装置にはトナーを補給する補給装置（図示せず）を付帯させてもよく、補給装置にはボルト、カートリッジなどの容器からトナーを補給することができるものである。

【0020】供給ローラー43は導電性スポンジ等からなるもので、現像ローラー44に当接している。現像ローラー44は、感光体1と供給ローラー43との間に配置されている。現像ローラー44は、感光体1及び供給ローラー43に各々当接している。供給ローラー43及び現像ローラー44は、回転駆動機構によって回転され、供給ローラー43は、貯留されているトナーを保持

6

して現像ローラー44に供給する。現像ローラー44は、供給ローラー43によって供給されるトナーを保持して感光体1の表面に接触させる。【0021】現像ローラー44は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケルなどの金属ロール、又は金属ロールにシリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂などを被覆した樹脂ロールなどからなる。現像ローラーは、必要に応じて平滑加工したり、粗面加工したりしてもよい。

【0022】規制部材45は、シリコン樹脂或はウレタン樹脂などの樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅などの金属ブレード、金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。この規制部材45は、現像ローラー44に当接し、ばね等によって現像ローラー44側に所定の力で押圧（一般的にブレード側圧は5〜50g/cm）されてお

り、必要に応じてトナーとの接触帯電によりトナーに帯電を付与する機能を具備させてもよい。

【0023】アジエータ42は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナーを保持するともに、トナーを供給ローラー43側に搬送する。アジエータは、羽根形状、大きさ等を通じて搬送数けてもよい。【0024】転写装置5は、感光体1に対向して配置された転写チャージャー、転写ローラー、転写ベルトなどよりなる。この転写装置5は、トナーの帯電電位とは逆極性で所定電圧値（転写電圧）を印加し、感光体1に形成されたトナー像を転写紙Pに転写するものである。

【0025】クリーニング装置6は、ウレタン等のブレード、フーブラジなどのクリーニング部材からなり、感光体1に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とす、残留トナーを回収するものである。なお、本発明に用いられるトナーのようにトナーの球形度が高い場合には、転写性が高く、クリーニング装置を備えていなくてもよい。

【0026】定着装置7は、上部定着部材71と下部定着部材72とからなり、上部又は下部の定着部材の内部には加熱装置73を有している。定着部材はステンレス、アルミニウムなどの金属製にシリコンゴムを被覆した定着ロール、更にテフロン（登録商標）樹脂で被覆した定着ロール、定着シートなどが公知の粘着部材を向して使用することができる。更に、定着部材には弾性を向上させるためにシリコンオイル等の潤滑剤を供給してもよい。また、上部定着部材と下部定着部材にはバネ等により強制的に圧力を加える機構としてもよい。

【0027】用紙P上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材71と下部定着部材72の間を通過する際、トナーが熔融状態まで加熱され、通過後冷却されて記録紙P上にトナーが定着される。【0028】以上のように構成された電子写真記録装置では、次のようにして画像の記録が行われる。即ち、ま

(7)

11

ノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレオレート、モノデカニールシヨブ、等があげられる。

【0049】ワックス微粒子の平均粒径は、0.01 μ m～3 μ mが好ましく、さらに好ましくは0.03～1 μ m、特に0.05～0.8 μ mのもの好適に用いられる。なお、平均粒径は、例えば日機装料社マイクロトラックUPAを用いて測定することができる。ワックス微粒子の平均粒径が上記範囲より著しく大きい場合には、シード重合して得られる樹脂粒子の平均粒径が大きくなり、その結果、それを用いて粒度分布の揃った小粒径ナノを製造することが困難になる傾向があるため、トナナとして高解像度を要求される用途には不適当である。また、ワックス微粒子の平均粒径が上記範囲より著しく小さい場合には、シード重合後の重合体一次粒子中のワックス含有量が低くなりすぎるためワックスの効果が低くなる。

【0050】ワックス微粒子分散液の存在下でシード乳重合をするに当たっては、好ましくは、短性を有するモノマー（酸性短性を有するモノマーもしくは塩基性官能基を有するモノマー）、及び、その他のモノマーとを添加する事により、ワックスを含有する分散液内で重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えても良いし、予め複数のモノマー混合しておいて添加しても良いし、予め水や界面活性剤などと混合、調整した乳化液として添加することもできる。界面活性剤としては、前記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

【0051】シード乳重合を進行するにあたっては、乳化剤を一定量ワックス微粒子分散液に添加してもかまわない。また重合開始剤の添加時期は、モノマー添加前、モノマーと同時に添加、モノマー添加後のいずれでも良く、またこれらの添加方法の組み合わせであっても構わない。

【0052】前記樹脂粒子の平均粒径としては、通常1 μ m以下であり、0.01～1 μ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 μ mを越えると、最終的に得られる静電荷像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏性が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前期平均粒径は、例えばマイクロトラックUPAなどを用いて測定することができる。

【0053】本発明においては、後述のA2工程における微粒子分散液として着色微粒子分散液を用いない場合は、前記分散液中にさらに着色剤を分散させておく必要がある。なお、その場合、樹脂粒子を分散させてなる

(8)

13

鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタネ系染料、ヒドロキシアフレン系化合物などが挙げられる。なお、本発明における希電制御剤としては、凝集時や融合時の安定性に影響するイオン強度の制御と腐食汚染減少の点で、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

【0061】前記無機錯体としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、酸化セリウム等の通常トナー表面の添剤として使用される総ての粒子が挙げられる。前記溶剤としては、例えば、エチレンビスステアラミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩が挙げられる。前記増粘剤としては、例えば、前述のシリカ、アルミナ、酸化セリウムなどが挙げられる。

【0062】前記その他の成分の平均粒径としては、通常1 μ m以下であり、0.01～1 μ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 μ mを越えると、最終的に得られる静電荷像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏性が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前期平均粒径は、例えばマイクロトラックUPAなどを用いて測定することができる。

【0063】前記分散液における分散媒としては、例えば水系媒体などが挙げられる。前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、前記水系媒体に界面活性剤を添加混合しておいても良い。界面活性剤としては、前記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

【0064】前記分散液における前記樹脂粒子の含有量としては、前記樹脂粒子が形成された際の樹脂粒子分散液中において、50重量%以下であればよく、5～40重量%程度であるのが好ましい。また、前記分散液に前記着色剤と短性を有するモノマーを分散させた際の分散液における前記着色剤あるいは短性体の含有量としては、前記樹脂粒子が形成された際の樹脂粒子分散液中において、50重量%以下であればよく、2～40重量%程度であるのが好ましい。

【0065】さらに、前記分散液に前記その他の成分をも分散させる場合、前記分散液におけるその他の成分の含有量としては、前記樹脂粒子が形成された際の樹脂粒子分散液中において、0.01～20重量%程度であり、0.5～15重量%程度が好ましい。

【0066】前記樹脂粒子の調製法としては、例えば、1) 加温して凝集を行う方法と、2) 電解質を加えて凝集を行う方法とがある。加温して凝集を行う場合に、凝

14

集温度としては具体的に、Tg-20℃～Tgの温度範囲（但し、Tgは樹脂のガラス転移温度）であり、Tg-10℃～Tg-5℃の範囲が好ましい。上記温度範囲であれば、電解質を用いることなく好ましいトナー粒子を製造することができる。粒度分布の良好な凝集粒子を製造するには、凝集温度は所定の温度で通常少なくとも30分保持することにより所望の粒径のトナー粒子とする。所定の温度までは一定温度で昇温しても良いし、ステパウイズに昇温しても良い。保持時間は、Tg-20℃～Tgの範囲で30分以上8時間以下が好ましく、1時間以上4時間以下がさらに好ましい。

【0067】次に、電解質を添加して凝集粒子を製造する場合に用いられる電解質としては、有機塩、無機塩のいずれでも用いることができ、具体的に例えば、NaCl、KCl、LiCl、Na₂SO₄、K₂SO₄、Li₂SO₄、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、CaSO₄、ZnSO₄、Al₂(SO₄)₃、Fe₂(SO₄)₃、CH₃COONa、C₆H₅SO₃N等が挙げられる。電解質の添加量は、電解質の種類によっても変わるが、通常は重合体固形分100重量部に対して0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは0.1～25重量部で用いられる。電解質の添加量は0.01部より少ない場合には、凝集反応の進行が遅くなり、凝集反応後も1 μ m以下の微粉が残ったり、得られた凝集粒子の体積平均粒径が3 μ m以下となる傾向にある。電解質の添加量が100重量部より多いときには、急速で制御の効かない凝集となりやすく、得られた凝集粒子中に25 μ m以上の粗粉が混じったり、凝集体の形状がびつびつで不定形のものになるなどの傾向にある。

【0068】電解質を添加する場合の温度は、通常5～60℃の範囲で行う。30℃以上に加熱して凝集反応の速度を上げても良いが、あまり加熱すると急速凝集が起こり、粒径制御が困難となったり、得られた粒子の密度が低くなることがあるので、混合分散液の温度は40℃以下に保つことが好ましく、より好ましくは5～30℃の温度範囲、更に好ましくは10～25℃の温度範囲に保つて電解質添加を行うと良い。また、電解質添加後の反応温度は、通常、Tg+20℃以下が好ましい。より好ましい温度範囲は、Tg-10℃～Tg+10℃である。反応温度がTg+20℃より高い場合には、所望の粒径に制御することが難しく、粗粉ができやすい。

【0069】反応は、所望の温度で少なくとも10分以上保持し、より好ましくは20分以上保持することにより所望の粒径のトナー粒子とする。所望の温度までは一定温度で昇温しても良いし、ステパウイズに昇温しても良い。pHの値は使用する乳化剤の種類、量、目録とするトナーの粒径によって適宜選択すればよいが、7～9の範囲のpHに用いる場合にはpH2～6、カチオン系界面活性剤を用いる場合には、pH8～

(11)

19

を、乾燥状態で剪断力を印加して添加してもよい。これらの無機粒子は、流動性助剤やクリーニング剤の導の外部剤として機能する。

[0093] 以上のA3工程により、前記炭素粒子（母粒子）の表面に前記炭素粒子（追加粒子）が付着したままの状態、A2工程で調整された付着粒子が融合され、本発明に用いられるトナーが製造される。

[0094] 本発明に用いられる好ましい重合法によつて得られるトナーの別の一実施形態としては、トナーが、少なくとも樹脂粒子を分散させる分散液中で凝集粒子を形成し炭素粒子分散液を調整する工程（B1工程）、前記炭素粒子を加熱して融合しトナー芯材を得る工程（B2工程）、及び前記トナー芯材に微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記トナー芯材に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程（B3工程）を含む製造方法によって得られたものであるトナーが挙げられる。

[0095] (B1工程) B1工程は、分散液中で炭素粒子を形成し炭素粒子分散液を調整する工程であり、上述のA1工程と同様であり、B1工程で用いられる樹脂、ワックス、またそれらを分散するために用いられる乳化剤（界面活性剤）等は、上述のものを用いられる。

[0096] (B2工程) B2工程は、前記炭素粒子を加熱して融合しトナー芯材を得る工程である。上述のA1-A3工程では、炭素粒子分散液を調整した後、これを加熱によって融合することなく、次の樹脂等の微粒子を追加混合して炭素粒子に付着させ、そしてこれを加熱融合するのであるが、B1-B3工程では、炭素粒子分散液を調整した後、一旦、樹脂のT_g以上の温度により加熱することによって融合を融合し、ほぼトナー粒子に近い大きさと円形度の粒子（トナー芯材）を作製しておいて、これに更に樹脂等の微粒子を追加混合してトナー芯材に微粒子が付着したものを製造する。

[0097] (B3工程) B3工程は、B2工程で得られたトナー芯材に、樹脂等の微粒子を追加混合してトナー芯材に微粒子が付着したものを作製する工程である。B3工程で用いられる微粒子は、上述のA2工程で用い

円形度＝粒子投影面積/粒子投影像の周長 (1)

[0102] 本発明におけるトナーの50%円形度は、トナー粒子の凹凸の度合いを示し、トナーが完全な球形の場合1となる。表面形状が楕円になるほど円形度の値は小さくなる。本発明に用いられるトナーは、この円形度が、0.9〜1であることが好ましく、0.95〜1であることが更に好ましい。

[0103] また、本発明においては、トナーの粒子径を規定する方法として、ベックマン・コールター株式会社製の精密粒度分布測定装置「コールター・カウンターマルチサイザー11」を用いる。本発明に用いられるトナーは、上記コールター・カウンタで測定した体積平均粒子径

は、上記コールター・カウンタで測定した体積平均粒子径（個数）が全粒子数の15%以下であるトナーが好ましい。これは、微細な粒子が一定量以下であることを意味しているが、微細な粒子が少ない場合には、トナーの流動性が向上し、着色剤や帯電制御剤等に分布して帯電性が均一となりやすい。また、0.6μm〜2.12μmの微粒子数は、全粒子数の10%以下が更に好ましく、8%以下が特に好ましい。また、微粒子の割合の下限は特になく、微粒子が全く存在しないのが最も好ましいが、これは製造上困難であり通常1%以上である。

(12)

21

[0106] 次に本発明で用いられる感光性を説明する。本発明に用いられる感光体は、導電性支持体上に、電荷発生層と電荷移動層が積層された積層型感光体であり、少なくとも、導電性支持体と電荷発生層、電荷移動層から成る。電荷発生層と電荷移動層は、通常の感光層の上に電荷移動層が積層された構成をとるが、逆の構成でもよい。また、これらに、接着層、保護層、クリーニング層等の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を設けてもよい。導電性支持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。

[0107] 導電性支持体は、具体的には例えばアルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらに金属箔のラミネート層、蒸着物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適量バインダーとともに散布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となつたプラスチックのシートやドラムが挙げられる。また、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。

[0108] 電荷発生層は、少なくともバインダー・ポリマー、及び電荷発生剤を含んでおり、本発明においては、電荷発生剤としてオキシチタニウムフタロシアニンが用いられる。これに、必要に応じて有機光導電性化合物、色素、電子受容性化合物等を含んでもよい。電荷発生層に用いられるバインダーとしては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアルマシド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンとバインダー・ポリマーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に、5〜500重量部、好ましくは20〜300重量部のバインダー・ポリマーを使用する。

[0109] 本発明の特徴の一つは、電荷発生剤とし

22

て、特定の結晶型であるY型オキシチタニウムフタロシアニンを採用することにある。本発明に用いられるY型オキシチタニウムフタロシアニンは、CuK α 線によるX線回折においてブラッグ角（2 θ ±0.2）2.7、3.7に明確な回折ピークを示すものである。

[0110] この結晶型オキシチタニウムフタロシアニンは、例えば特開62-67094号公報の第2図（同公報ではI型と称されている）、特開平2-8256号公報の第1図、特開64-17066号公報の第1図、特開63-20365号公報の第1図、電子写真学会誌第92巻（1990年発行）第3号第250〜255頁（同刊行物はY型と称されている）に示されたものであり、2.7、3.7に最大回折ピークを示すことが特徴である。また、この結晶型オキシチタニウムフタロシアニンは2.7、3.7以外に通常7.4、9.7、2.4、2.7に回折ピークを示す。本明細書では、本発明に用いられる結晶型オキシチタニウムフタロシアニンを、學術発表での呼称に従いY型と呼ぶこととする。

[0111] 回折ピークの強度は、結晶性、試料の配向性、及び測定法により変化する場合がありますが、粉末試料のX線回折を行う場合に通常用いられるブラッグ・ブレンターノの集中法による測定では、Y型結晶は2.7、3.7に最大回折ピークを有する。また、薄層光学系（一般に薄層法あるいは平行法とも呼ばれる）により測定した場合、試料の状態によっては2.7、3.7が最大回折ピークとならない場合があるが、これは結晶粉末が特定の方向に配向しているためと考えられる。

[0112] 本発明においては、感度を調節する等の目的で、Y型オキシチタニウムフタロシアニン以外の電荷発生剤を混合して用いてもよいが、混合する場合には、電荷発生剤が、オキシチタニウムフタロシアニン、 β 型オキシチタニウムフタロシアニン等のチタン含有フタロシアニン系化合物とのみ混合するのであれば、電荷発生剤中のY型オキシチタニウムフタロシアニンの割合は通常30重量%以上であり、50重量%以上が好ましく、70重量%以上が更に好ましい。また、チタン含有フタロシアニン系化合物以外の電荷発生剤とも混合するものであれば、電荷発生剤中のY型オキシチタニウムフタロシアニンの割合は通常40重量%以上であり、60重量%以上が好ましく、80重量%以上が更に好ましい。

[0113] 電荷発生層の厚さは、0.05〜5μm、好ましくは0.1〜2μmである。電荷発生層から電荷キャリアが注入される。電荷移動層は、キャリアの注入効率と移動効率の高いキャリア移動媒体を含有する。

[0114] 電荷移動層は、少なくともバインダー及び電荷移動剤を含んでおり、これに、必要に応じて、酸化防止剤、増感剤、可塑剤、流動性付与剤、架橋剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。電荷移動剤としては、ポリ-N-ビニルカルバマール、ポリスチリルアントラテ

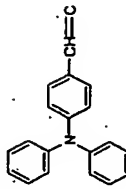
(13)

23

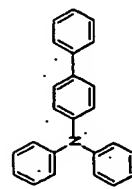
のような複素環化合物や結合多環芳香族化合物を側鎖に有する高分子化合物、低分子化合物としては、ピラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタンのようなトリアルキルアルカン誘導体、トリフェニルアミンのようなトリアルキルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン化合物のような電気供与性基、あるいはこれらの置換基を有する芳香族環基が置換した電子授与性の大きい化合物が挙げられる。これらの内、分子内に式 (I1)、式 (I11) 1)、式 (IV)、又は式 (V) で表される原子団を有する化合物が好ましい。

[0115]

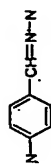
[化1]



(II)



(III)



(IV)



(V)

24

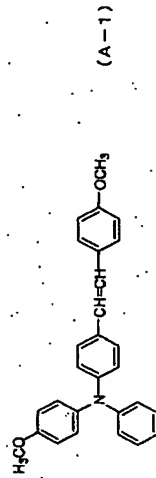
【0116】電荷移動剤として好ましい化合物の具体例を以下に示す。なお、下記の具体例の内、(A-1)～(A-14)は式 (I1) で表される原子団を有する化合物であり、(B-1)～(B-8)は式 (I11) で表される原子団を有する化合物であり、(C-1)～(C-5)は式 (IV) で表される原子団を有する化合物であり、(D-1)～(D-3)は式 (V) で表される原子団を有する化合物である。

[0117]

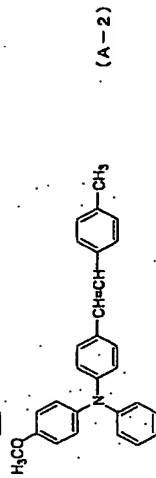
[化2]

(14)

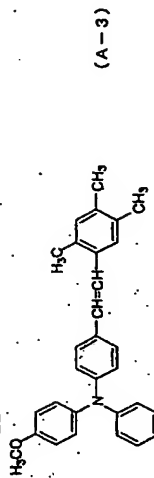
25



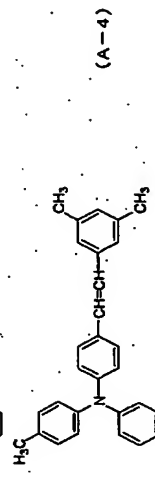
(A-1)



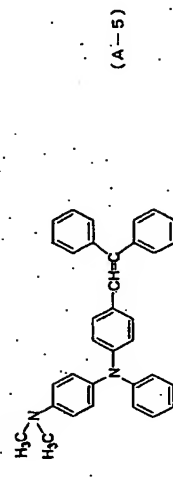
(A-2)



(A-3)



(A-4)



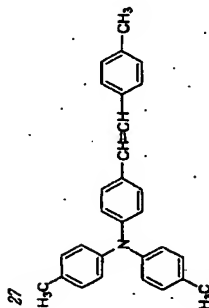
(A-5)

[0118]

[化3]

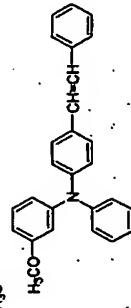
(15)

27

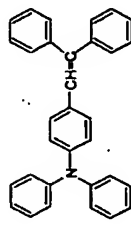


(A-6)

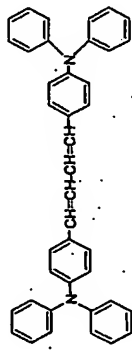
28



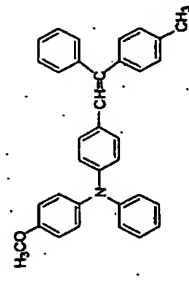
(A-7)



(A-8)



(A-9)



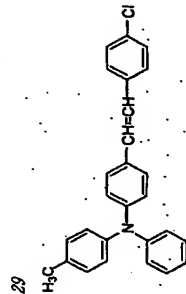
(A-10)

[化4]

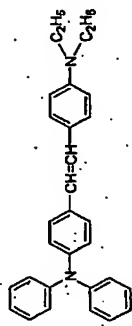
[0119]

(16)

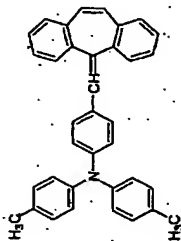
29



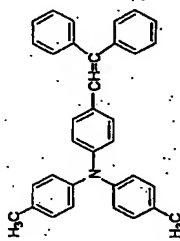
(A-11)



(A-12)



(A-13)



(A-14)

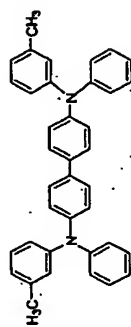
[0120]

[化5]

32

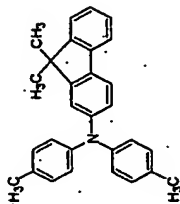
(17)

31

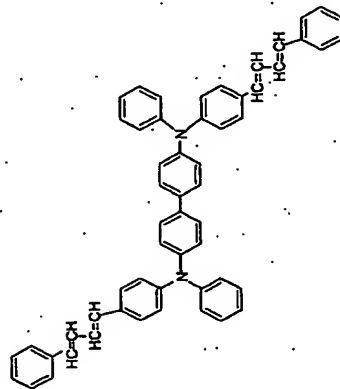


(B-1)

(B-2)



(B-3)

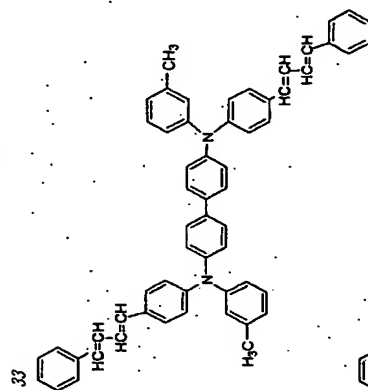


[化6]

[0121]

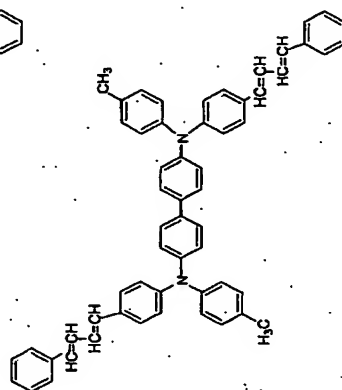
34

(18)



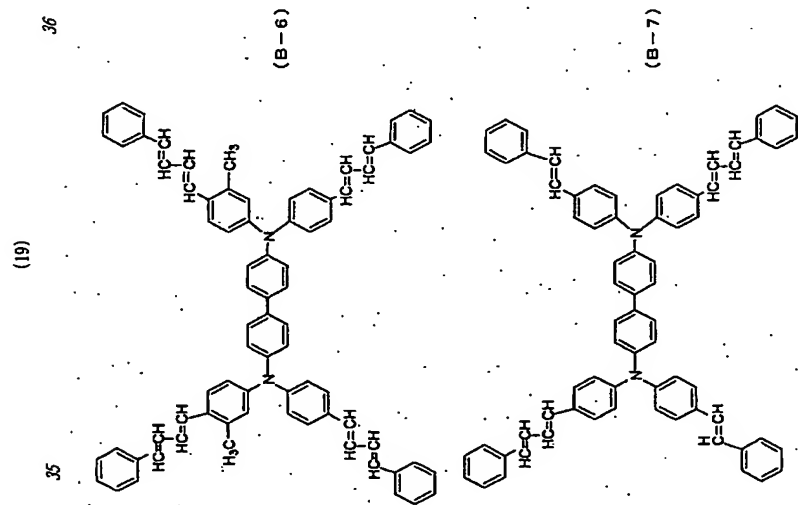
(B-4)

(B-5)



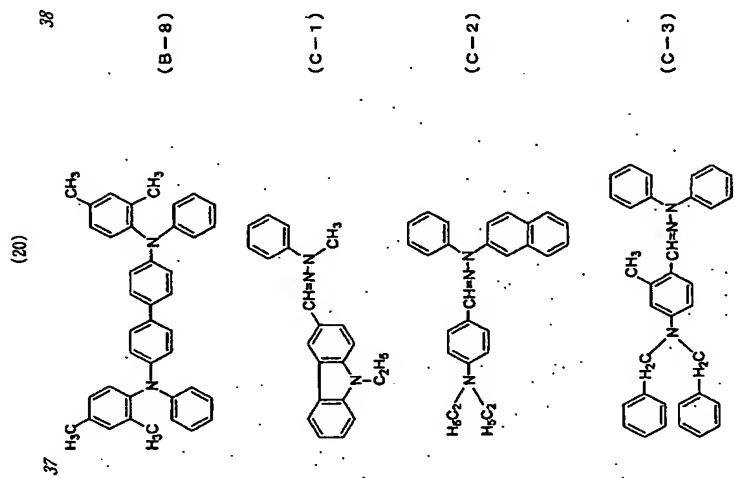
[化7]

[0122]



[0123]

[化8]



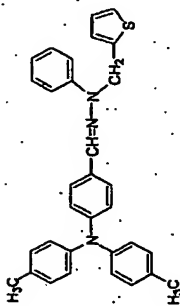
[0124]

[化9]

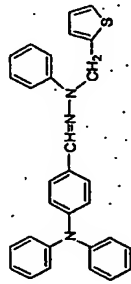
(21)

39

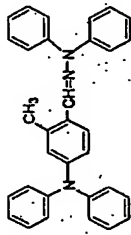
40



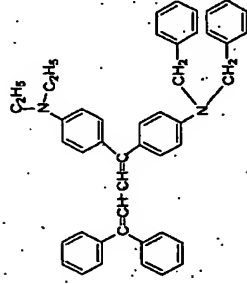
(C-4)



(C-5)



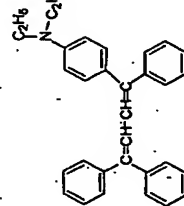
(C-6)



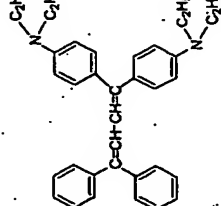
(D-1)

【化10】

【0125】



(D-2)



(D-3)

【0126】更に、電荷移動層には必要に応じてバインダーポリマーが用いられる。バインダーポリマーとして

は、上記電荷移動剤（キャリアー移動媒体）との相溶性が良く、塗膜形成後にキャリアー移動媒体が結晶化したり、相分離することのないポリマーが好ましく、それらの例としては、ステレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも、難溶性、耐久性を考慮すると、ポリカーボネート又はポリエステルを含む樹脂が好ましい。

【0127】キャリアー移動媒体が高分子化合物の場合には、特にバインダーポリマーを用いなくても良いが、可とう性の改良等で混合することも行われる。低分子化合物の場合には、成膜性のため、バインダーポリマーが用いられ、その使用量は、通常キャリアー移動媒体100重量部に対し50～300重量部、好ましくは70～100重量部の範囲である。電荷移動層にはこの他に、塗膜の機械的強度や、耐久性向上のための種々の添加剤を用いることができる。このような添加剤としては、周知の可塑剤や、種々の安定剤、流動性付与剤、架橋剤等が挙げられる。

【0128】次に、感光体に潜像を形成するために露光を行う露光装置としては、レーザー光、LED光等によりデジタル露光を行う装置が用いられるが、上記のY型オキシチタニウムフタロシアニンの吸光度を考慮すると、530～850nmの光を発する露光装置が好ましい。更に具体的には、532nm付近、635nm付近、650nm付近、780nm付近、830nm付近の光を発する露光装置が好ましい。

【0129】上述のトナー、感光体、定着装置、及び露光装置を用いて画像を形成する際、感光体のドット露光後の現象において、600dpi以上とドット数が多い場合に、重合法によって得られたカプセルトナーと組み合わせることで、潜像上へのトナーの付着が良好になる*

(トナー芯材)

イ) トナー芯材-1 (乳化重合凝集法トナー)

・樹脂粒子分散液

500部

・ステレン/ブチルアクリレート/アクリル酸=59/39/2のモノマー混合物をトデシルベンゼン/スルホン酸ナトリウムで乳化し、過酸化水素を開始剤として乳化重合した樹脂粒子分散液 (Mw54000、樹脂Tg40℃、樹脂濃度20wt%)

・着色剤微粒子分散液

17部

・シアン顔料 (細フタロシアニン) 分散物 (固形分濃度35wt%)

20部

・ワックス微粒子分散液

・パラフィンワックス (日本精細製 LUVAX-1266) 分散物：(固形分濃度25wt%)

50

(22)

42

* るので、高解像、高解像度の潜像を忠実に再現できるものである。さらに、トナーの低温定着性が良好なため、100～160℃の低温定着装置を備えた画像形成装置にも好ましく使用できる

本発明の画像形成方法が上記の効果を発揮する理由は必ずしも明確ではないが、重合法により得られたカプセルトナーは、比較的円形に近く、凹凸が少ない等の形状を有するため、ドット面像の小さい潜像を完全に再現するように現像することが良好となるものと推定される。

【0130】また更に、このようなトナーは比較的粒形が揃っているために、粒子の形が異なることによる粒子個体内での帯電部位の局在化、及びそれに伴う個体間の帯電量のばらつきが起これにくく、その結果、どの粒子も感光体上にはほぼ均一な力で付着するので、潜像を忠実に再現するものと考えられる。

【0131】しかも、上記のオキシチタニウムフタロシアニンを感光体の電荷発生物質として用いることで、感光体が高感度を示すので、600dpi以上とドット数が増え、各ドットの露光時間が短くなっても十分なトナー濃度で現像することができる。更に、より小型、高速、高解像度、低温定着の画像形成装置に有効に適用できる。従って、本発明の画像形成方法は、1200dpi以上の解像度を有する画像を形成する場合に特に有効であり、電子写真感光体の回転速度が1.5回/秒以上である場合に特に有効であり、また、電子写真感光体の内径が25mm以下のドラムである場合に特に有効である。更にまた、100～150℃の低温定着装置である場合に特に有効である。そして、これらにより、省エネルギーを達成することができる。

【0132】

【実施例】以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例におけるトナーは、上述のB1～B3工程により製造されたものである。

【0133】

【表1】

(25)

47

において、オキシチタニウムフラツロシアニンとしてβ型を用いた以外、感光体の製造-2と同様に製造し、シート状感光体を得た（これをPC4とする）。
【0153】（評価法）以上のようにして得られた感光体PC1及びPC3をCASIO社製Color Pa geston4-61211に搭載した（600 dpiの評価）。また、感光体PC2及びPC4については、テクトロニクス社製Phaser560Jに搭載した（1200dpiの評価）。

【0154】以下の評価を実施した。

(A) 解像性

画像速度が網点の面積率で1.0段階の濃度を判別できるような画像モードを有したプリントローラを稼働し、プリント画像が何段階まで判別できるかを評価した。

(B) 解像度-1

プリント画像上に1mmあたり時間隔の縦線をもうけて評価した。600dpiでは、6本、9本、12本もうけて評価した。1200dpiでは、17本、20本、23本もうけて評価した。

【0155】(C) 解像度-2

※ 20

第1表（800dpiでの評価）

	トナ	感光体	階調性 (判別可能)	解像度-1 (判別可能)	解像度 -2	オイルレス 定着温度
実施例1	T1	PC1	9段階まで	12本まで	A	110~165℃
実施例2	T2	PC1	9段階まで	12本まで	A	115~160℃
実施例3	T3	PC1	9段階まで	12本まで	A	105~160℃
実施例4	T4	PC1	9段階まで	12本まで	A	120~165℃
実施例5	T5	PC1	9段階まで	12本まで	A	110~160℃
比較例1	T6	PC1	9段階まで	12本まで	B	120~150℃
比較例2	T1	PC3	9段階まで	12本まで	B	110~165℃

【0158】

※ 5

第2表（1200dpiでの評価）

	トナ	感光体	階調性 (判別可能)	解像度-1 (判別可能)	解像度 -2	定着温度幅
実施例6	T1	PC2	10段階まで	23本まで	A	110~165℃
実施例7	T2	PC2	10段階まで	23本まで	A	115~160℃
実施例8	T3	PC2	10段階まで	23本まで	A	105~160℃
実施例9	T4	PC2	10段階まで	23本まで	A	120~165℃
実施例10	T5	PC2	10段階まで	20本まで	B	110~160℃
比較例3	T6	PC2	10段階まで	20本まで	C	120~150℃
比較例4	T1	PC4	9段階まで	20本まで	C	110~165℃

【0159】

50 【発明の効果】 上述した特定のチタニウムフラツロシアニン

(26)

49

を用いた感光体と、上述の第1工程、第2工程及び第3工程を含む製造方法により得られたトナーを用い、記録ドット密度600dpi以上の露光を行う事により、高階調、高解像度の画像が得られることができる。また、本発明は、小型、高温、低温定着の電子写真装置に有利に適用できる。

【0160】

【図面の簡単な説明】

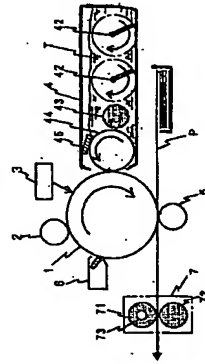
【図1】本発明に用いられる画像形成装置の一例の概略図である。

【図2】本発明に用いられるタンデム型フルカラー画像形成装置の一例の主要構成部の概略図である。

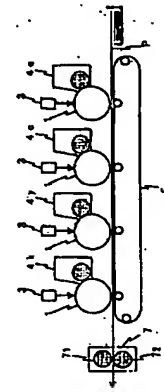
【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像槽
- 4 k ブラック現像槽
- 4 y イエロー現像槽
- 4 c シアン現像槽
- 4 m マゼンタ現像槽
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 42 アジテータ
- 43 供給ローラ
- 10 44 現像ローラ
- 45 規則部材
- 71 上部定着部材
- 72 下部定着部材
- 73 加熱装置
- T トナー
- P 記録紙

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA11 AA13 AA15 AB03 AB06

CA03 EA05 EA10

2H068 AA19 BA39 FC05

2H076 AB09 DA36